

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

¹⁴N-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN PYRIDINIUM-PHOSPHORBETAINEN

Burkhard Costisella^a; Joachim Schulz^a; Herbert Teichmann^a; Christiane Donaths^b; Manfred Meisels^b

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin-Adlershof ^b Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof

To cite this Article Costisella, Burkhard , Schulz, Joachim , Teichmann, Herbert , Donaths, Christiane and Meisels, Manfred(1990) ¹⁴N-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN PYRIDINIUM-PHOSPHORBETAINEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 367 — 371

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008038046

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038046>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

¹⁴N-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN PYRIDINIUM- PHOSPHORBETAINEN

BURKHARD COSTIELLA,[†] JOACHIM SCHULZ,[†] HERBERT TEICHMANN,[†] CHRISTIANE DONATH[‡] und MANFRED MEISEL[‡]

[†] *Zentralinstitut für Organische Chemie und* [‡] *Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5*

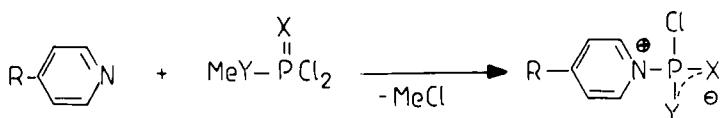
(Received January 3, 1990; in final form February 12, 1990)

Die Betaine **3a** und **5** zeigen im protonenrauschenkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum jeweils Triplets, die auf eine Kopplung mit dem ¹⁴N-Kern zurückzuführen sind. Durch ¹⁴N-NMR-Messungen wird dieses Koppelverhalten bestätigt. ¹⁴N- und ³¹P-chemische Verschiebungen der Betaine **3** und **4** gehen parallel. Die ¹⁴N-NMR-Daten der Betaine **4** stehen im Einklang mit einer Beteiligung der Dimethylamino-Gruppe an der Ladungsdelokalisierung.

In the proton decoupled ³¹P-NMR spectra of the betaines **3a** and **5** triplets are observed which arise from coupling with the ¹⁴N nucleus. ¹⁴N-NMR measurements confirm this coupling behaviour. ¹⁴N and ³¹P chemical shifts of the betaines **3** and **4** run parallel. ¹⁴N-NMR data of the betaines **4** are in accord with a participation of the dimethylamino group in charge delocalization.

Key words: Phosphoric acid chloride pyridinium betaines; phosphoric acid fluoride betaine; ³¹P, ¹⁹F, ¹⁴N data.

Betaine **3** und **4** sind in einer gekoppelten Alkylierungs/phosphorylierungs-Reaktion aus Pyridinen **1** und (Thio)phosphorsäuremethylesterchloriden **2** zugänglich.^{1b,1c,2}



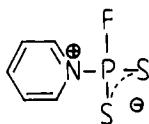
1

2

3 : R = H

4 : R = NMe₂

2-4	X	Y
a	S	S
b	S	O
c	O	O



Während die Verbindungen **4** und ebenso **3b** und **3c** im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils nur ein scharfes Signal zeigen, tritt bei **3a** überraschenderweise eine Aufspaltung zum Triplet auf, unabhängig von Lösungsmittel oder Temperatur. Das gleiche Aufspaltungsmuster zeigt sich auch beim Fluorbetain **5**,³ hier allerdings infolge ^{31}P - ^{19}F -Kopplung als Doppeltriplett (Tabelle I).

Die Ursache der Triplet-Aufspaltung ist offensichtlich in einer Kopplung des ^{31}P -Kerns mit dem benachbarten ^{14}N -Kern ($I = 1$) zu suchen, was durch ^{14}N -NMR-Messungen erhärtet werden sollte.

Der Pyridinstickstoff in den Betainen **3–5** zeigt im ^{14}N -NMR-Spektrum für einen Quadrupolkern relativ schmale Signale (Linienhalbwertsbreite 20–80 Hz). In Übereinstimmung mit der Spinquantenzahl des ^{31}P -Kerns ($I = 1/2$) geben **3a** und **5** Dubletts mit Kopplungskonstanten, die identisch sind mit denen der Triplets in den ^{31}P -NMR-Spektren (Tabelle II). Die hierbei gefundenen Werte von 29.6 Hz bei **3a** bzw. 20.6 Hz bei **5** für $^1\text{J}_{\text{PN}}$ liegen in der gleichen Größenordnung wie z.B. die durch ^{15}N -Messungen ermittelten Kopplungskonstanten bei Phosphorsäurediesteramiden (ca. 4 bis 42 Hz).⁴ An solchen Phosphorsäurediesteramiden vorgenommene Berechnungen von $^1\text{J}_{\text{PN}}$ über INDO-Parameter zeigten, daß die Kopplungskonstante $^1\text{J}_{\text{PN}}$ ein negatives Vorzeichen besitzt (–13 bis –70 Hz).⁵

Bei den Betainen **3b**, **3c** und **4** wird in den ^{14}N -Spektren in Analogie zu den ^{31}P -NMR-Spektren keine Aufspaltung beobachtet. Offenbar ist nur in **3a** und **5** der elektrische Feldgradient am ^{14}N -Kern so klein, daß hier die ^{31}P - ^{14}N -Kopplung sichtbar ist. Ein ähnliches Verhalten kennt man für die ^{13}C - ^{14}N -Kopplung, z.B. in Isonitrilen und Tetraalkylammoniumsalzen.⁶ Demnach würde in den Betainen **3b**, **3c** und **4** eine normale unsymmetrische Ladungsver-

TABELLE I
 ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten der Betaine **3a** bzw. **5**

Nr.	Lsgm.	Temp. (°C)	δ (ppm)	J_{PN} (Hz)	J_{PF} (Hz)
3a	CHCl_3	20	96.73	24.1	—
	CH_3NO_2	20	97.44	28.2	—
	CH_3NO_2	55	97.93	29.6	—
5	CHCl_3	20	116.00	breit (L/2 = 38 Hz)	1166.1
	CH_3NO_2	20	117.11	19.1	1149.9
	CH_3NO_2	55	117.48	21.7	1151.2
	CH_3NO_2	20	0.20 ^a	—	1150.0 ^a

^a ^{19}F -NMR-Daten von **5**.

TABELLE II
¹⁴N- und ³¹P-NMR-Daten der Phosphorbetaine **3**, **4**, **5**

Verbindung	$\delta_{\text{Ring-N}}$ (ppm)	$\Delta\delta$	Δ_{NMe_2} (ppm)	δ_{31P}^c (ppm)	$\Delta\delta$
3a	-62.7 ^a		—	—	
	-126.5 ^a ($J_{\text{PN}} = 29.6$)		—	97.0 ($J_{\text{PN}} = 29.6$)	
	7.7				50.8
3b	-134.2 ^a	9.9	—	46.2	54.6
3c	-144.1 ^a		—	-8.4	
4-Dimethyl- aminopyridin	-104.7 ^a		-325.0 ^a		
4a	-173.9 ^a		-283.3 ^a	93.9	
	-175.2 ^b		-287.3 ^b		
4b	5.3 ^a				49.2
	5.1 ^b				
	-179.2 ^a		-283.3 ^a	44.7	
	-180.8 ^b		-283.7 ^b		
4c	9.4 ^a				53.1
	8.8 ^b				
5	-188.6 ^a		-284.8 ^a	-8.6	
	-189.6 ^b		-286.8 ^b		
	-133.1 ^a ($J_{\text{PN}} = 20.6$)			117.5 ($J_{\text{PN}} = 21.7$)	

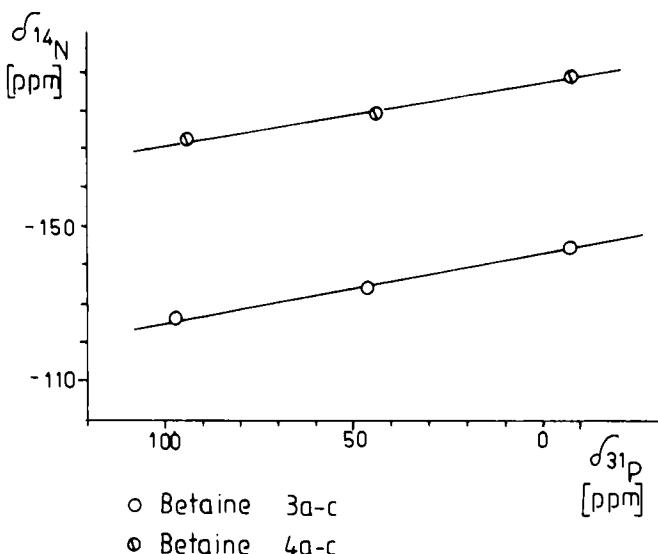
^a CH_3NO_2 , 55°C; ^b CH_3CN , 55 °C; ^c CH_3NO_2 , 20°C.

teilung am ¹⁴N-Kern vorliegen, die eine schnelle Quadrupol-Relaxation bedingt, so daß die Kopplung aufgehoben wird.

Die ¹⁴N-Verschiebungen zeigen in beiden Betain-Reihen (**3** bzw. **4**) den gleichen Gang, indem sukzessive Substitution von Schwefel durch Sauerstoff zunehmende Hochfeld-Verschiebung bewirkt. Dies entspricht vollständig den bekannten Verhältnissen bei der ³¹P-NMR Verschiebung. Für **3** wie für **4** gehen die ¹⁴N- den ³¹P-chemischen Verschiebungen jeweils parallel (Abbildung 1). Diese Beziehung gilt indes nicht mehr, wenn mehr als ein Substituent am Phosphoratom variiert wird.

Anders als der Ring-Stickstoff gibt die exocyclische Aminofunktion in **4** ein ¹⁴N-Signal von beträchtlicher Linienbreite ($L/2 = 300\text{--}500$ Hz). Auf dessen Verschiebung wirken sich die Unterschiede in der Umgebung des Phosphorkerns zwischen **4a**, **4b** und **4c** erwartungsgemäß nicht mehr signifikant aus. Gegenüber der Lage in der freien Pyridinbase selbst aber zeigt die Dimethylaminofunktion in **4** eine ¹⁴N-Tieffeldverschiebung von ca. 40 ppm; dies steht im Einklang mit einer Beteiligung des exocyclischen Stickstoffs an der Ladungsdelokalisierung, wie sie im Falle von **4a** aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse abgeleitet wurde.⁷

Die ¹⁴N-Spektren der Reaktionsprodukte aus **1** und **2** erlauben ferner Aussagen, die anderweitig gewonnene Ergebnisse bestätigen. So läßt sich in den Produkten der Umsetzung von Pyridin mit MeOP(S)Cl₂ neben dem Signal des Hauptproduktes **3b** auch jeweils ein kleines Signal bei -126.5 ppm und -144.0 ppm erkennen, das dem Dithio- bzw. dem Dioxo-Betain **3a** bzw. **3c**

Abbildung 1 Beziehung zwischen ^{14}N - und ^{31}P -Verschiebungen in 3 und 4.

angehört als Produkte einer bereits bei ^{31}P -NMR-Studien aufgefundenen thermischen Reorganisationsreaktion.² Ebenso sind N-Methylpyridinium-Salze **6** erkennbar, Resultate einer mit der **3** bzw. **4** Bildung konkurrierenden Alkylierungsreaktion von **2**, und zwar erwartungsgemäß bei **3a** und **4a** geringer als bei **3c** und **4c**. Schließlich treten weiterhin, in Abhängigkeit von den angewendeten Reaktions- bzw. Meßbedingungen, als Hydrolyseprodukte der Betaine **3–5** die N-protonierten Pyridine **7** auf. Die Identifizierung von **6** und **7** wurde durch Vergleich mit authentischen Salzen abgesichert (Tabelle III).

TABELLE III
 ^{14}N -NMR-Daten von Pyridiniumsalzen **6** und **7** in
 CH_3NO_2 bei 55°C $4\text{-R-C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{-R}'\text{X}^-$

Nr.	R	R'	X	$\delta_{\text{Ring-N}}$ (ppm)	δ_{NMe_2} (ppm)
6a	H	Me	I	-179.2	—
6b	Me ₂ N	Me	I	-222.3	-293.7
7a	H	H	Cl	-164.6	—
7b	Me ₂ N	H	Cl	-221.8	-292.7

EXPERIMENTELLES

Die Synthese der Betaine erfolgte nach Vorschriften früherer Arbeiten in unserem Arbeitskreis; **3** Ref. 1a–c, **4** Ref. 1b, 1c, **5** Ref. 3. Die Aufnahme der ^{31}P -, ^{19}F - und ^{14}N -Spektren erfolgte mit einem Bruker MSL 400.

Instrumentelle Parameter: ^{31}P : 162.00 MHz, 10 mm Röhrchen, Standard- 85%ige H_3PO_4 extern (0 ppm).

^{19}F : 376.477 MHz, 5 mm Röhrchen, Standard- CFCl_3 intern (0 ppm)

^{14}N : 10–20%ige Lösungen natürlicher Häufigkeit, bei 55°C , 28.914 MHz, 10 mm Röhrchen, Standard CH_3NO_2 intern (Lösungsmittel) bzw. extern (Kapillare), Spektrale Breite 17250 Hz,

Datenpunkte 8K, Pulswinkel 90°, Aquisition-Zeit 230 ms, Repetition-Zeit 240 ms, Faktor für exponentielle Multiplikation 5 Hz, Scan-Zahl 500–5000.

LITERATUR

1. a. M. Meisel und H. Grunze, *Z. anorg. allg. Chem.* **360**, 277 (1968). b. H. Teichmann, D. Wilbrandt und J. Schulz, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck. c. H. Teichmann, J. Schulz und D. Wilbrandt, *Z. Chem.* **30**, 18 (1990).
2. H. Teichmann, J. Schulz und B. Costisella, in Vorbereitung.
3. M. Meisel, Ch. Donath, M. Cernik, G. U. Wolf, K. Dostal und H. Grunze, *Z. anorg. allg. Chem.* **512**, 72 (1984).
4. G. A. Gray, G. W. Buchanan und F. G. Morin, *J. Org. Chem.* **44**, 1768 (1977).
5. S. Duangthai und G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **20**, 33 (1982).
6. H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag Stuttgart-New York 512 (1984).
7. P. Leibnitz, J. Schulz und H. Teichmann, in Vorbereitung.